

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類 5</b> <b>G03G 9/09, 9/097</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO 94/03841</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1994年2月17日 (17.02.1994)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP93/01102 <b>(22) 国際出願日</b> 1993年8月5日 (05. 08. 93)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平 4/227804 1992年8月5日 (05. 08. 92) JP 特願平 5/197641 1993年7月16日 (16. 07. 93) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 保土谷化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL COMPANY LIMITED) (JP/JP) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目4番2号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 佐藤伸一 (SATO, Shinichi) (JP/JP) 鈴木信夫 (SUZUKI, Nobuo) (JP/JP) 山鹿博義 (YAMAGA, Hiroyoshi) (JP/JP) 保坂茂夫 (HOSAKA, Shigeo) (JP/JP) 〒115 東京都北区神谷町三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社 東京工場内 Tokyo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 萩野 平, 外 (HAGINO, Taira et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビル14階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> DE, GB, KR, US.		<b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title : CHARGE-CONTROL AGENT COMPOSITION AND TONER CONTAINING THIS COMPOSITION</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 電荷制御剤組成物および該組成物を含有するトナー <b>(57) Abstract</b>  A toner for electrophotography having improved characteristics, is prepared by mixing carbon or by mixing carbon with a charge-control agent in a solvent. The charge-control agent and carbon are uniformly dispersed, and hence the charge-control agent composition exhibits excellent dispersibility to resin. A toner containing this composition is free from charging-instability and scattering, and provides a clear developed image.		

# (57) 要約

本発明は、電子写真用トナーに関するものであり、電子写真用トナーの諸性質の改善を目的としている。電荷制御剤の製造工程においてカーボンを含有させる事または電荷制御剤とカーボンを溶媒の存在下で混合する事により得られる電荷制御剤組成物、および該組成物を含有する電子写真用トナーである。電荷制御剤とカーボンが均一に分散し、樹脂に対して優れた分散性を示す電荷制御剤組成物、および帯電不安定性や飛散も解決され、鮮明な現像画像与える電子写真用トナーを得ることができる。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

## 明 細 書

電荷制御剤組成物および該組成物を含有するトナー

技術分野

- 本発明は、電子写真用現像剤であるトナーに有用な電荷制御剤組成物および該
- 5 組成物を含有する電子写真用トナーに関するものである。

背景技術

- 電子写真は、光導電性物質などにより構成された光導電体上に静電潜像を形成し、これを現像剤で現像し顕像化し、さらに熱あるいは溶剤で定着する方法が一般的である。
- 10

このような電子写真の現像剤としてトナーと呼ばれる樹脂と着色剤とからなる微粒子粉末とキャリアと呼ばれる微小な鉄粉あるいはフェライト粉との混合物が使用される。

- 光導電体層は正または負に荷電することができるので、オリジナルの下で露光により正または負の静電潜像が得られる。そこで負の静電潜像に正に帯電した現像剤で現像するとオリジナルと一致したポジポジ像が生ずる。一般に現像剤は合成樹脂に染料、顔料などの着色剤を混合した微粒子粉末である。現像剤の帯電特性はその主成分である樹脂により支配されているが、通常は電荷制御剤の添加により所望の摩擦帯電特性を得ている。
- 15

- 一般的に電子写真用トナーは熱可塑性樹脂中に着色剤としてのカーボン、着色顔料、あるいは帯電量をコントロールする電荷制御剤を分散させた粒子が使用されている。電荷制御剤として例えばニグロシン、アニリンブラック、第4級アンモニウム、金属錯塩染料などが多く用いられている。これらを樹脂中に分散させるためには加熱融解した樹脂にカーボンあるいは電荷制御剤を加え混練する方法が多くとられている。しかしながら、一般的にカーボンや電荷制御剤のような微粒子は一次粒子が凝集して大きな二次粒子を形成しやすく、また樹脂との相溶性の関係もあり、樹脂とはなかなか均一に混じりあわずトナーの諸性能にいろいろ
- 20
- 25

な問題を残している。

特に電荷制御剤の樹脂への均一分散は非常に重要であり、この分散性がトナーの諸特性に大きく影響を与えているといわれている。これらの問題を解決するために、今のところ強いシェアーのかかる二軸加熱混練機の使用や、加熱混練を長時間運転する方法等で対処することを余儀なくされている。しかしながら、この方法では多大の電熱費がかかることや生産性が低いこと、また設備費が高価になるなどの点が問題になっている。

更にこれらの方法により製造したトナーでも電荷制御剤、カーボンの樹脂への均一分散性はまだ十分なものではなく、従い帯電性能の不安定性やトナーの飛散の問題が依然として残り、大きな解決課題となっていた。

また、トナーの耐久性向上、帯電安定性を目的として、カーボンと電荷制御剤を機械的に乾式混合して、その組成物をトナーに使用する方法が特開平4-281467号公報に開示されている。

しかし、開示されている方法では、カーボンと電荷制御剤が均一に混じりあわず、トナーの諸性能の改善には、効果が低いし、長時間使用すると帯電量の低下を生じ、トナーの飛散や画像欠陥が発生する等の問題がある。

従って、本発明は、従来のトナー諸性質の問題点を改善するため、電荷制御剤とカーボンが均一に分散している電荷制御剤組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、樹脂、電荷制御剤およびカーボンが均一に分散し、帯電特性の安定性が良く、かつ、飛散や画像欠陥のないトナーを提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために種々検討した結果、電荷制御剤の製造工程中にカーボンを加えることにより得られるか、または、電荷制御剤とカーボンを溶媒の存在下で混合することにより得られる電荷制御剤組成物が極めて樹脂への分散性が良好である特徴を有していることを見いだした。かつこのようにして調製した電荷制御剤組成物を用いたトナーが先に述べた課題、すなわち帯電

性能の不安定性やトナーの飛散等の諸問題を解決するものであることを見極め、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、電荷制御剤の製造工程中でカーボンを加えることにより得られるか、又は、電荷制御剤とカーボンを溶媒の存在下で混合することにより得られる電荷制御剤組成物、及び当該組成物を含有することを特徴とするトナーを提供することにある。

電荷制御剤としては、公知のものが用いられる。

例えば、金属錯塩染料としては、C. I. ソルベントブラック 22、C. I. ソルベントバイオレット 21、特公昭 43-17995 号公報、特公昭 43-27596 号公報、特公昭 44-6397 号公報、特開昭 57-141452 号公報、特開昭 58-208750 号公報、特開昭 58-185653 号公報、特開昭 59-78361 号公報、特開昭 59-93457 号公報、特開昭 59-228259 号公報、特開昭 60-100546 号公報、特開昭 60-101546 号公報、特開昭 61-91667 号公報、特開昭 61-155463 号公報、特開昭 61-155464 号公報、特開平 3-107864 号公報、特公平 3-57473 号公報および特開平 3-149568 号公報等に記載の金属錯塩染料、  
フタロシアニン系化合物としては、C. I. ソルベントブルー 25、C. I. ソルベントブルー 55、特公昭 54-3372 号公報、特開平 4-186365 号公報、特開平 4-186369 号公報および特開昭 52-45931 号公報等に記載のフタロシアニン系化合物、

アントラキノン系塩基性染料としては、C. I. ソルベントブルー 11、C. I. ソルベントブルー 14、特公昭 55-42383 号公報、特開昭 57-10149 号公報、特公昭 57-42860 号公報、特公昭 58-136048 号公報等に記載のアントラキノン系塩基性染料、

キノイミン系塩基性染料としては、C. I. ソルベントブラック 5、C. I. ソルベントブラック 7、C. I. ベーシックレッド 2、C. I. ベーシックブルー 3、C. I. ベーシックブルー 9、特公昭 42-1627 号公報、特開昭 59-68374 号公報および特開平 2-102269 号公報等に記載のキノイミン（アジン、オキサジン、チアジン）系塩基性染料、

C. I. ピグメントレッド 81、C. I. ベーシックバイオレット 10、特公昭 59-9906 号公報等に記載のキサンテン系塩基性染料、C. I. ベーシックブラウン 1 に代表されるアゾ系塩基性染料、C. I. ベーシックイエロー 2、C. I. ベーシックバイオレット 14、C. I. ベーシックバイオレット 1 等の  
5 ジおよびトリアリルメタン系塩基性染料等の塩基性染料と塩基性染料から誘導される顔料、C. I. ディスパースオレンジ 1、C. I. ディスパースオレンジ 11、C. I. ディスパースブルー 22 に代表される分散染料、直接性染料、酸性染料、

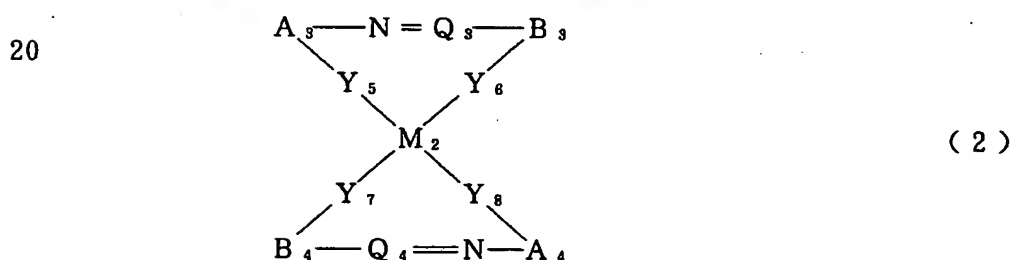
第 4 級アンモニウム塩化合物としては、特開昭 57-119364 号公報、特  
10 開昭 58-9154 号公報、特開昭 58-98742 号公報、特開昭 60-169857 号公報、特開昭 62-71968 号公報、特開昭 62-87974 号公報、特開昭 62-53944 号公報、特開昭 64-54 号公報、特開昭 59-189351 号公報、特開昭 59-189354 号公報、特開昭 61-258270 号公報、特開昭 62-210472 号公報、特開昭 64-40168 号公報、  
15 特開平 4-31584 号公報、特開平 4-96072 号公報、特開平 4-121754 号公報、特開平 4-147268 号公報、特開平 4-202305 号公報および特開平 4-214570 号公報等に記載の第 4 級アンモニウム塩とアミノ基または第 4 級アンモニウム残基を有するポリマー、

高級脂肪酸の金属塩、アセチルアセトンの金属錯体、特開昭 61-26025  
20 8 号公報および特開平 4-107569 号公報等に記載の有機リン化合物、特開平 4-107568 号公報および特開昭 61-259267 号公報等に記載の有機スズ化合物、特開昭 61-217055 号公報、特開昭 61-259265 号公報、特開平 1-262555 号公報および USP 5,098,811 等に記載のイミダゾール化合物、グアナジン誘導体、

25 特開平 3-243959 号公報、特開平 4-244046 号公報等に記載の有機カルボン酸、特公昭 55-42752 号公報、特公昭 58-41508 号公報、特公昭 59-7384 号公報、特開昭 61-69073 号公報、特開昭 61-141453 号公報、特開昭 61-246758 号公報、特開昭 62-94856 号公報および特開平 3-112990 号公報等に記載のサリチル酸、ナフトエ酸、

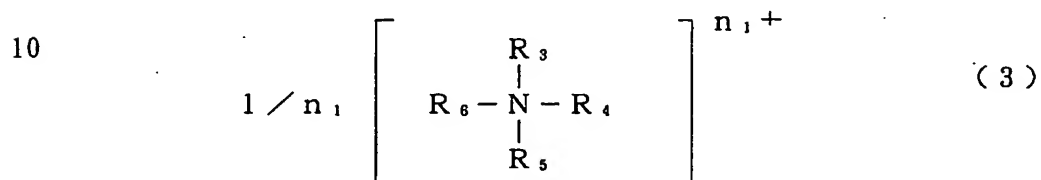
等が挙げられる。

金属錯塩染料として一般式(1)、(2)



5

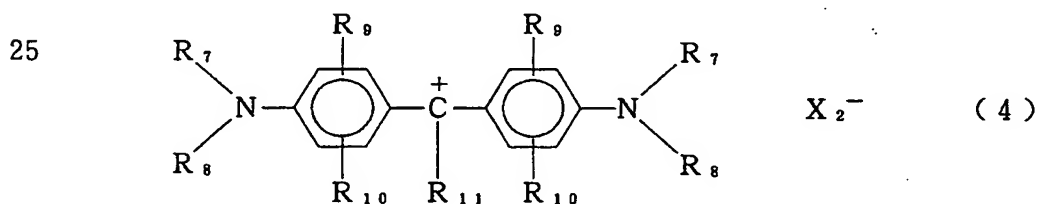
アセチルアミノ基、スルホンアミド基、ベンゾイルアミノ基、フェニルスルホン基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOR}_1$  [ $R_1$ は $\text{C}_{6-30}$ のアリール基、又は $\text{C}_{1-30}$ のアルキル基]、 $-\text{CONHR}_2$  [ $R_2$ は $\text{C}_{6-30}$ のアリール基、又は $\text{C}_{1-30}$ のアルキル基] 又は $\text{C}_{5-12}$ の環状アルキル基を含んでもよい。 $A_{1-4}$ 、 $B_{1-4}$ は互い同じであっても異なってもよい。又、 $X_1^+$ は $\text{H}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $1/2 \text{Mg}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Ca}^{2+}$ 、 $1/2 \text{Ba}^{2+}$ 、または、下記一般式(3)の $\text{NH}_4^+$ または第4級アンモニウムカチオンを表わす。



[式中、 $n_1$ は1～3の整数を表わす。 $R_{3-6}$ はそれぞれ、水素原子、 $\text{C}_{1-30}$ のアルキル基、 $\text{C}_{7-30}$ のアラルキル基、 $\text{C}_{6-30}$ のアリール基を表わし、それぞれの基中にアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アルコキシ基、水酸基、カルボン酸アミド基、スルホアミド基、ウレタン基、クロロメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ )、 $\text{C}_{6-30}$ のアリール基、 $\text{C}_{6-30}$ の芳香族複素環基、を1個もしくはそれ以上含んでもよい。又 $R_{3-6}$ の基中に4級化されたアミノ基を含んでもよい。また $R_{3-6}$ の中の2個は互いに結合して、脂環または芳香族環を形成してもよい。]

で表わされる化合物が挙げられる。

トリアリールメタン系塩基性染料として、一般式(4)

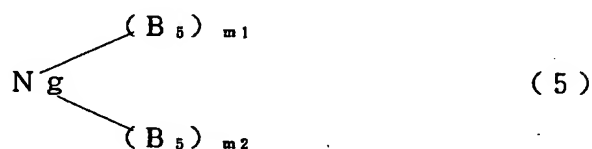


[式中、 $R_{7-10}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、 $\text{C}_{1-5}$ のアルキル基、



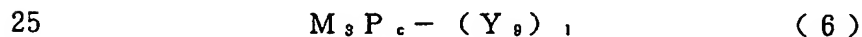
$R_{11}$ は、フェニレン基またはナフチル基であり、置換基として、 $C_{1-8}$ のアルキル基、 $C_{1-4}$ のアルコキシ基、 $C_{1-4}$ のアルキルスルホン基、 $C_{6-10}$ のアリール基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、クロロメチル基、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3CH_3$ を含んでもよい。 $X_2^-$ は、ハロゲン原子( $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_4^-$ 、6フッ化金属アニオン( $AlF_6^{3-}$ 、 $FeF_6^{2-}$ 、 $PtF_6^{2-}$ 、 $ZrF_6^{2-}$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $TiF_6^{2-}$ など)、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、硝酸イオン、ホウ酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン(酢酸、安息香酸、ステアリン酸、オレイン酸のアニオン)を表わす}で表わされる化合物が挙げられる。

10 ニグロシン染料として、一般式(5)



15 {式中、 $N g$ は、ニグロシン染料残基であり、 $B_5$ と $B_6$ は水素原子またはニグロシン染料残基の骨格に置換された、ハロゲン原子、 $C_{1-30}$ のアルキル基、 $C_{7-30}$ のアラルキル基、 $C_{6-30}$ のアリール基または $C_{1-30}$ の脂肪族アミンであり、それぞれの基は、アミノ基、エーテル結合、チオエーテル結合、アルコキシ基、水酸基、カルボン酸アミド基、スルホアミド基、ウレタン結合、クロロメチル基、  
20 ニトロ基、 $C_{6-30}$ のアリール基、 $C_{6-30}$ の芳香族複素環基を含んでもよい。 $m_1$ と $m_2$ は1~8の整数を示し、且つ $m_1 + m_2$ は2~8の範囲}で表わされるニグロシン染料が挙げられる。

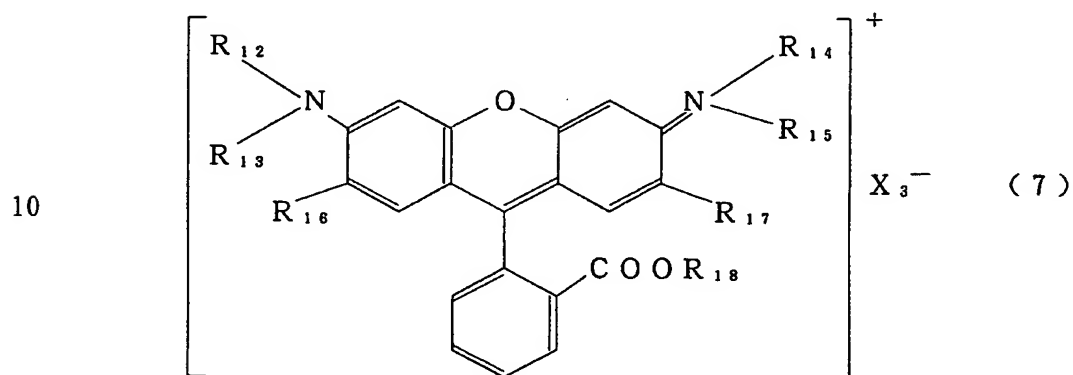
フタロシアニンとして、一般式(6)



{式中、 $M_3$ は $Cu$ 原子または $Ti$ 原子であり、 $P_c$ はハロゲン原子により置換されてもよいフタロシアニン残基を意味する。 $1$ は1~4の整数を表わす。 $Y_9$ は水素原子または、フタロシアニン残基に置換された $C_{1-30}$ のアルキル基、 $C_{7-}$

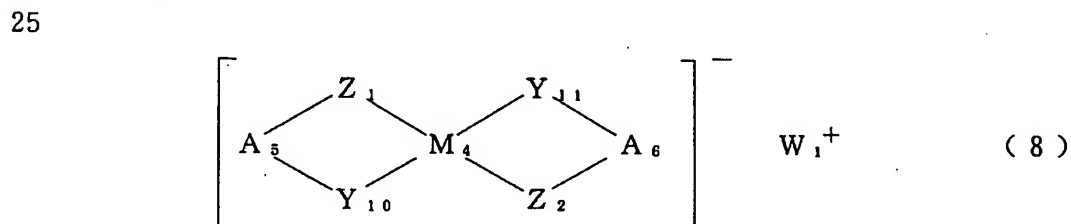
30のアラルキル基、C<sub>6-30</sub>のアリール基またはスルホン基であり、基中にアミノ基、エーテル結合、チオエーテル基、ウレタン結合、クロロメチル基、ニトロ基、C<sub>6-30</sub>のアリール基を表わしC<sub>6-30</sub>の芳香族複素環基を含んでもよい}で表わされる化合物が挙げられる。

5 キサンテン系染顔料として、一般式(7)



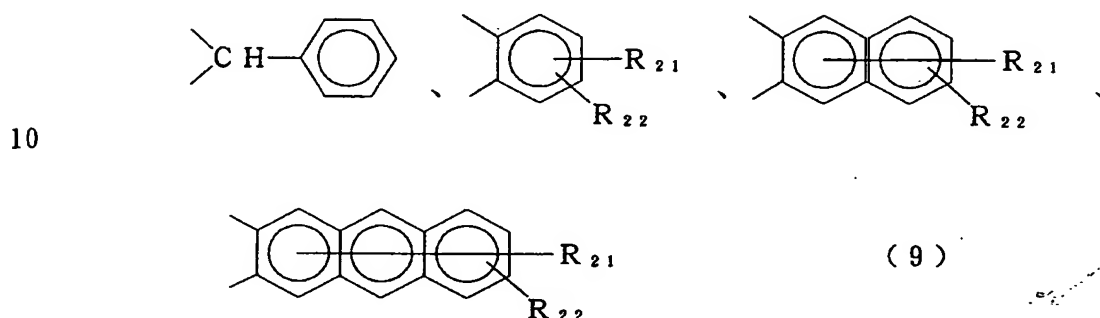
- 15 {式中、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>は同一でも異なってもよく、水素原子または、C<sub>1-20</sub>のアルキル基、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>はC<sub>1-20</sub>のアルキル基を表わす。X<sub>3</sub><sup>-</sup>は、ハロゲン原子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>)、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>4</sub><sup>-</sup>、6フッ化金属アニオン(Al、Fe、Pt、Zr、Si、Tiなど)、硫酸イオン、メチル硫酸イオン、硝酸イオン、ホウ酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン(酢酸、安息香酸、ステアリン酸、オレイン酸のアニオン)を表わす}で
- 20 表わされる化合物が挙げられる。又これらの洗顔料のレーキ化合物も使用できる。レーキ化は、公知の方法である、燐タングステンモリブデン酸、燐タングステン酸、燐モリブデン酸等を用いる。

有機カルボン酸の金属錯塩として一般式(8)



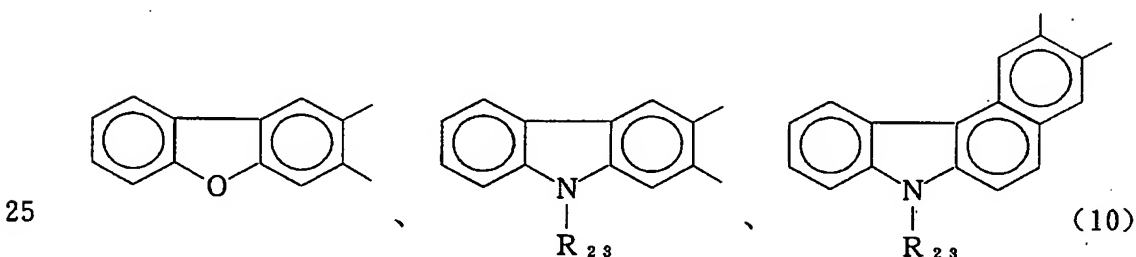
- {式中、 $M_4$ は、Fe、Cr、Zn、Co、Cu、B、Al、Niの金属を表わす。 $Z_1$ 、 $Z_2$ はCOO、O、S、NH、SO<sub>3</sub>を表わし、同一でも異なってもよい。 $Y_{10}$ 、 $Y_{11}$ はCOO、O、S、NH、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>NR<sub>10</sub> ( $R_{10}$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基)、NR<sub>20</sub> ( $R_{20}$ はC<sub>1-10</sub>のアルキル基)を表わし、同一でも異なる
- 5 なくてもよい。

$A_5$ 、 $A_6$ は下記一般式(9)のアリール基



- 15 [式中、 $R_{21}$ は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、C<sub>1-30</sub>のアルキル基、C<sub>7-30</sub>のアルケニル基を表わし、 $R_{22}$ は水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1-30</sub>のアルキル基で、基中にアミノ基、エーテル結合、チオエーテル結合、アルコキシ基、水酸基、カルボン酸アミド基、スルホアミド基、ウレタン結合、クロロメチル基、ニトロ基を含んでもよい]

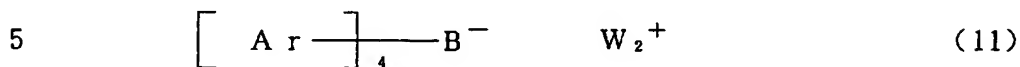
- 20 または、一般式(10)のアリール基



[式中、 $R_{23}$ はC<sub>1-30</sub>のアルキル基、C<sub>7-30</sub>のアルケニル基を表わす]  
 を表わす。 $W_1^+$ はH<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、1/2 Mg<sup>2+</sup>、1/2 Ca<sup>2+</sup>、1/2 Ba<sup>2+</sup>、1/2 Ni<sup>2+</sup>、1/2 Zn<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>または一般式

(3) で表わされる第4級アンモニウムカチオンをあげられる)  
で表わされる化合物が挙げられる。

テトラアリールボレート塩として一般式 (11)

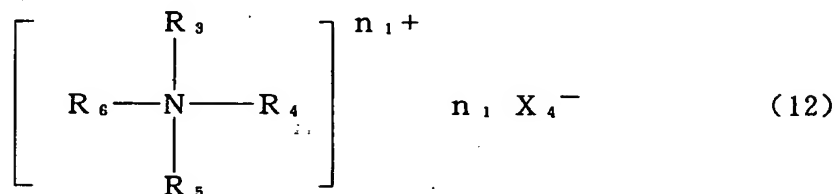


{式中、ArはC<sub>6-30</sub>のアリール基でF、Cl、Brのハロゲン原子、メチル基  
がアリール基に含まれてもよい。W<sub>2</sub><sup>+</sup>として、H<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、  
Ag<sup>+</sup>、1/2 Mg<sup>2+</sup>、1/2 Ca<sup>2+</sup>、1/2 Ba<sup>2+</sup>、1/2 Sr<sup>2+</sup>、1/2 P  
10 b<sup>2+</sup>、1/2 Mn<sup>2+</sup>、1/2 Co<sup>2+</sup>、1/2 Ni<sup>2+</sup>、1/2 Zn<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、  
または一般式(3)で表わされる第4級アンモニウムカチオンなどが挙げられ  
る}

で表わされる化合物があげられる。

第4級アンモニウム塩として式 (12)

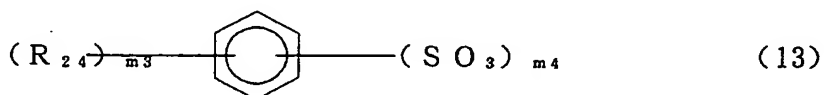
15



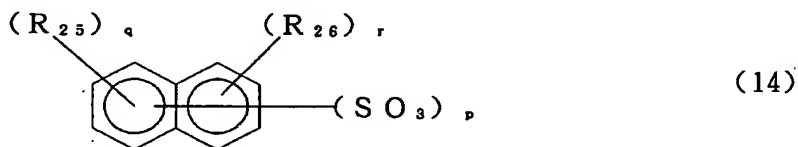
20

{式中、カチオン部は一般式(3)で表わされる有機アンモニウムカチオンを表  
わし、n<sub>1</sub>は1~3の整数を表わす。X<sub>4</sub><sup>-</sup>は、ハロゲン原子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、  
I<sup>-</sup>)、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>4</sub><sup>-</sup>、硫酸イオン、硝酸イオン、ホウ酸イ  
オン、リン酸イオン、メチル硫酸イオン、有機リン酸イオン(フェニルリン酸イ  
オンなど)、カルボン酸イオン(酢酸、安息香酸、ステアリン酸、オレイン酸の  
25 イオンなど)、6フッ化金属イオン(AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>、FeF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、PtF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、Z  
rF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>など)、テトラフェニルボラートイオン(テ  
トラフェニルボラート、p-クロロテトラフェニルボラート、p-メチルフェニ  
ルボラート、テトラナフチルボラートなどのアニオン)、シアナートイオン(亜

- 鉛テトラシアナート、亜鉛テトラチオシアナートなどのアニオン)、フェノレートイオン(フェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノールなどのアニオン)、モリブデン原子又はタングステン原子を含むポリ酸イオン(モリブデン酸、タングステン酸、モリブデン原子又はタングステン原子を含むヘテロポリ酸などのアニオン)又は式(13)(14)で表わされる有機スルホン酸のアニオン



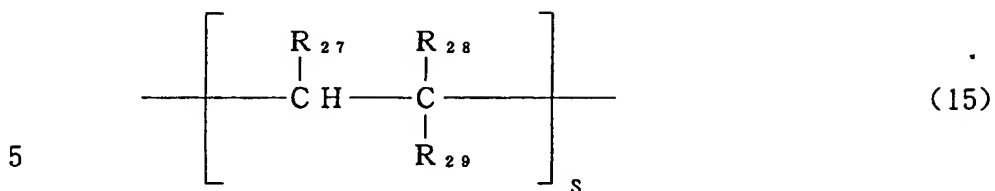
- 10 式中、 $m_4$ は1又は2、 $m_3$ は0、1又は2、 $m_3=2$ のとき、 $R_{24}$ は互いに同一または異なってもよい。 $R_{24}$ は $C_{1-30}$ のアルキル基、 $C_{7-30}$ のアラルキル基、 $C_{6-30}$ のアリール基、 $C_{1-30}$ のアルコキシ基、 $C_{6-30}$ のアリールオキシ基であり、各基にスルホン酸基が1個または2個結合していてもよい。 $m_3=2$ の場合で、 $R_{24}$ 同士が連結されて複素環、脂環又は芳香族複素環を形成してもよい。又、 $R_{24}$ は水酸基又はアミノ基でもよい。



- 20 式中 $P$ は1又は2、 $q$ 、 $r$ は0、1又は2、 $R_{25}$ と $R_{26}$ は互いに同一または異なってもよい。 $R_{25}$ と $R_{26}$ は $C_{1-30}$ のアルキル基、 $C_{7-30}$ のアラルキル基、 $C_{6-30}$ のアリール基、 $C_{1-30}$ のアルコキシ基、 $C_{6-30}$ のアリールオキシ基であり各基にスルホン基が1個または2個結合していてもよい。
- 25  $q$ が1又は2でかつ $r$ が1又は2の場合、 $R_{25}$ と $R_{26}$ が相互に連結されて、複素環、脂環または芳香族複素環を形成してもよい。又は $R_{25}$ または $R_{26}$ は、水酸基又はアミノ基でもよい。

さらに、第4級アンモニウム塩を含むオリゴマーやポリマーも第4級アンモニウム塩として、使用される。例として下式(15)で表わされるオリゴマーやポリ

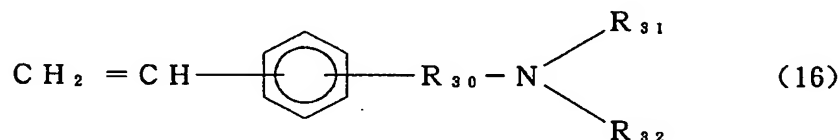
マーが挙げられる。



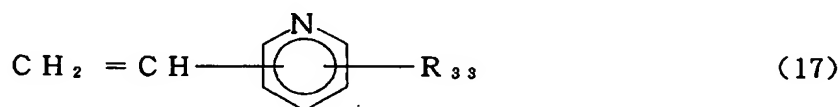
$\text{R}_{27}$ は水素又は $\text{C}_{1-10}$ のアルキル基、 $\text{R}_{28}$ 、 $\text{R}_{29}$ は同一でも異なってもよい。 $\text{R}_{28}$ 又は $\text{R}_{29}$ は $\text{C}_{1-30}$ のアルキル基又はアルコキシ基、 $\text{C}_{7-30}$ のアラルキル基、 $\text{C}_{6-30}$ のアリール基、 $\text{C}_{6-30}$ のアリールオキシ基であり、基の中にエーテル結合、  
10 チオエーテル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、ウレタン結合基、クロロメチル基、ニトロ基、ピリジウム基を有してもよい。又、 $\text{R}_{28}$ 又は $\text{R}_{29}$ のいずれかに、第4級アンモニウム塩基を有する。 $S$ は2～100の整数)

また、下記一般式(16)～(21)に挙げたモノマーのオリゴマー又はポリマーの第4級アンモニウム塩が挙げられる。

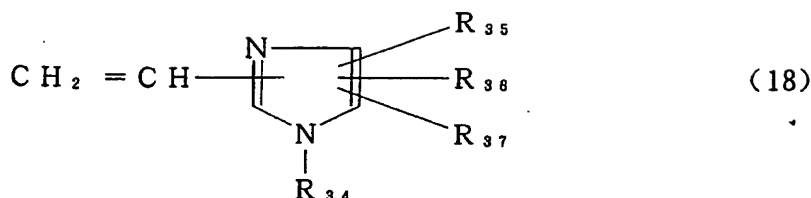
15



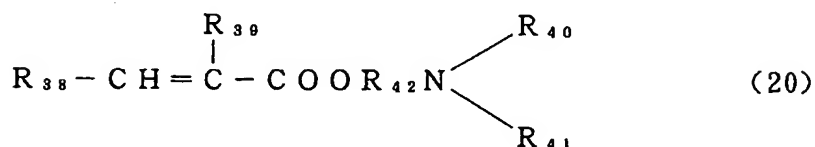
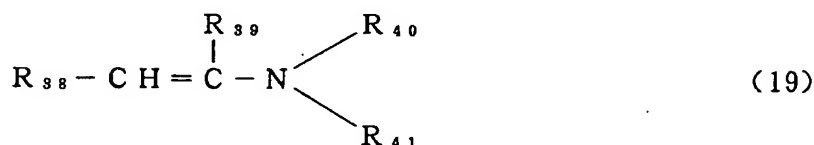
(式中、 $\text{R}_{30}$ は、 $\text{C}_{6-12}$ のアルキレン基、 $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ は独立して、水素原子また  
20 は $\text{C}_{1-30}$ のアルキル基を表わす)



25 (式中、 $\text{R}_{33}$ は水素原子および $\text{C}_{1-10}$ のアルキル基を表わす)



(式中、R<sub>34-37</sub>は、独立して水素原子またはC<sub>1-20</sub>のアルキル基を表わす)



(式中、R<sub>38</sub>およびR<sub>39</sub>は独立して、水素原子またはC<sub>1-10</sub>のアルキル基を表わす。R<sub>40</sub>およびR<sub>41</sub>はそれぞれ独立して、水素原子またはC<sub>1-20</sub>のアルキル基またはC<sub>8-20</sub>のアリール基を示す。R<sub>42</sub>はC<sub>1-20</sub>のアルキレン基を示す。)

20 本発明で使用する電荷制御剤は1種でも2種以上でもよい。

本発明で使用できるカーボンはpH、粒径、色相等に係わりなく使用することができる。また、従来トナー用として、用いられていたカーボンに限定されことなく、トナーとしての黒色度を満足し、また、本発明の要件である電荷制御剤と均一に分散するものであればよい。又、カーボンは平均粒径が0.01~5  $\mu$ mのものが好ましい。

本発明で得られる電荷制御剤組成物中のカーボンの含有率は該電荷制御剤組成物が電荷制御剤としての特性を低下させない程度である。

電荷制御剤とカーボンの重量比は200：1～1：200の範囲である。好ましくは、20：1～1：20の範囲である。

一般に、電荷制御剤は反応工程を経て、さらに何工程かの精製を行い口別、乾燥、粉碎して得られる。この結果得られる電荷制御剤は口過時の圧縮や乾燥工程時に一次粒子が二次粒子に成長しやすい。このように粒子径が大きくなってしまった電荷制御剤は、粉碎工程を加えてもなかなか微細化は困難となる。トナー製造時は、この電荷制御剤をカーボン等と共に樹脂中に練り込むのであるが、強いシェアーをかけできるだけ長時間、加熱混練しても容易には樹脂中へ均一分散ができない。特に樹脂との相溶性が悪い場合、より一層困難となる。

一方、本発明においては、電荷制御剤の製造中にカーボンを加え、生成した電荷制御剤とカーボンの混合物を分離し、乾燥することにより電荷制御剤組成物を調製する。カーボンは電荷制御剤の合成工程の前後あるいは合成工程に加えてもよく、反応終了後に精製工程中あるいは精製工程終了後に加えてもよい。好ましくは、反応工程終了後または精製工程終了後にカーボンを加え、電荷制御剤とカーボンの混合物を口過し、乾燥する。

あるいは、乾燥した電荷制御剤とカーボンを適当な溶媒の存在下に混合し、得られた混合物を乾燥することによっても本発明の電荷制御剤組成物を得ることができる。電荷制御剤とカーボンの混合は、少量の溶媒を電荷制御剤とカーボンの混合物に添加し、得られた混合物を混練してスラリーとし、これを攪拌混合することにより行うことができる。ここで用いることができる溶媒としては、水、有機溶媒、及び水と有機溶媒の混合物が挙げられる。有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。

以上のようにして得られた本発明の電荷制御剤組成物は乾燥後そのままトナーの製造に用いることができる。また、必要に応じてさらに粉碎し、分級した後に使用してもよい。

以上のようにして得られる本発明の電荷制御剤組成物は、電荷制御剤の一次粒子と微粒子のカーボンが極めて良好に分散混合されたものであり、樹脂に対して優れた分散性を示すものである。

しかしながら、一度乾燥品として取り出した電荷制御剤とカーボンをそれぞれ



粉体乾燥品どうして混合しても、荷電制御剤は二次粒子を保ったままであり、またカーボンも凝集状態のいわゆるダマ状態のままあり、均一に分散混合することは非常に困難である。これらを樹脂中に加熱混練により分散させても、問題点で述べたように容易に均一分散はできない。

- 5     これに比べて、本発明により製造した電荷制御剤とカーボンの組成物を用いて樹脂と加熱混練した場合、電荷制御剤およびカーボンは極めて容易に樹脂と均一分散することが分かった。また優れて均一分散するために、従来問題のあったトナーの帯電不安定性や、トナーの飛散も解決することができた。

- 10    以上に説明した本発明の電荷制御剤組成物は、樹脂への分散性が良好で、該電荷制御剤組成物を用いたトナーは帯電の立ち上がりが良好で低温低湿および高温高湿での環境下で、長時間使用しても従来問題のあったトナーの帯電不安定性やトナーの飛散も解決出来、その結果、鮮明な現像画像が得られる。

- 15    2成分系トナーの一般的製造方法では、ミキサーに先づ、バインダー樹脂を入れ、着色剤、電荷制御剤、ワックスを添加して、予備混合した後、エクストルーダー等で一般に150℃以下で混練りを行う。さらに微粉碎した後、分級し、5～25μmのトナーが得られる。一方、一成分系トナーでは、着色剤の代りに磁性粉を使用し、上記方法でトナーが得られる。又、2成分系トナーに磁性粉を添加する方法が開示されている。

- 20    本発明では、上記電荷制御剤として、本発明の電荷制御剤組成物を使用する事を特徴とするものである。

電荷制御剤組成物の量は、トナー重量当り0.1～15重量%、好ましくは、0.5～10重量%が適当であり、該組成物は、平均粒径0.5～25μmの粒子が好ましい。又、本発明で用いられる電荷制御剤の平均粒径は、0.5～25μmの粒子が好ましい。

- 25    本発明のトナーは電荷制御剤組成物のほかに、さらにバインダー樹脂と着色物を含有する。

トナー用バインダー樹脂として好適なものとしては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレンー置換スチレン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル系の共重合体、スチレンーメタアクリ

ル酸エステル系の共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル系、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、変成ロジン、フェノール樹脂などの単独あるいは混合して用いることができる。

- 5     また、定着性、接着性を向上させるために例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブテン、低分子量ポリプロピレン、あるいはマレイン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ステアリン酸エチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル、パルミチン酸セチルエステル等の脂肪酸エステル、あるいはステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、エチレンビスステアリロアミド等のアミド系のワックス、カルバナワックス等を用い
- 10    ることができる。

- 着色物質としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ソルベントイエロー 18、C. I. ディスパーズイエロー 33、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ソルベントレッド 19、C. I. ピグメントブルー
- 15    15、C. I. ピグメントブラック 1、C. I. ソルベントブラック 3、C. I. ソルベントブラック 22 およびカーボンブラックなどをあげることができる。しかし、従来よりトナー用着色剤として使用されてきたその他のものも適用可能である。これら化合物の着色物質としてのトナー中の量は 3～10 重量%が好ましい。

- 20    本発明のトナー粉は、本発明では、電荷制御剤組成物を合成樹脂に対し重量比で 0.1～50% の範囲で溶融調合し、固化した後、ハンマーミルその他の粉碎機で粗粉碎、さらにジェットミル粉碎機で微粉碎した後、気流分級機にて分級して調製するか、または、合成樹脂モノマーに重合開始剤を加え、これに、この電荷制御剤組成物をモノマーに対して重量比で 0.1～50% の範囲で加え、混合
- 25    物を水中に懸濁しながら重合することにより製造することができる。この際、着色剤として染料あるいはカーボンなどを加えても差支えない。

このようにして製造されたトナーは、キャリアーとの摩擦により静電像の現像に適した帯電量を与え、長時間現像の繰り返しにおいても、温度、湿度の変化の影響を受けず、帯電量は一定に保持されており、帯電分布も均一で、しかも、一

定に保持されている。

5 キャリヤーとしては鉄粉、磁性コアをスチレン-メチルメタクリレート共重合体、シリコン樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体とシリコン樹脂の混合樹脂、四フッ化スチレン重合体などで被覆したキャリヤーなどが使用できる。

また、本発明に係る電荷制御剤組成物は磁性粉を含有するいわゆる一成分系のトナーに使用しても優れた帯電特性を与える。またカプセルトナーおよび重合トナーに用いることもできる。

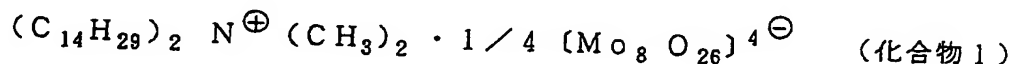
10 磁性粉として使用される磁性材料としては、鉄、ニッケル、コバルト、などの金属微粉末、鉄、コバルト、銅、アルミニウム、ニッケル、亜鉛のような金属の合金、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタンのような金属酸化物、鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、亜鉛などのフェライト、チッ化バナジウム、チッ化クロムのようなチッ化物、炭化タングステン、炭化ケイ素のような炭化物およびこれらの混合物などが使用できる。

15 磁性粉としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの酸化鉄が好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 以下、組成物の製造例およびトナーとしての使用例を実施例として挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等の実施例によって限定されるものではない。なお実施例中に記載の各成分の量、部は特に断りのない限り重量部を示す。

#### 実施例 1



25 N, N-ジメチル-N, N-ジテトラデシルアンモニウムクロライド 13.0 部をメタノール 100 部に溶解した。その中にカーボン (R-300 キャボット社製) 5 部を加えた後、モリブデン酸アンモニウム四水塩 10 部と水 60 部からなる水溶液を注加した。50℃で攪拌した後、析出した白色沈殿をろ別し、十分

に水洗した。乾燥して、化合物 1 とカーボンの組成比が 80 : 20 の組成物 1 を得た。

つぎに、スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体樹脂〔ハイマー S B M - 7 3 F 三洋化成(株)製〕88部、低分子量ポリプロピレン〔ビスコール 5 5 0 - P 三洋化成(株)製〕5部、カーボン〔# 4 4 三菱化成製(株)〕5部、組成物 1 を 2 部、の材料をケミカルミキサーに入れ 1 0 分間予備混合後、1 2 0 °C で熱ロールミルを用い、熔融混練し、さらに粉碎分級して、粒径 5 ~ 2 5  $\mu$ m のトナーを得た。

このトナー 3 部に対し、鉄粉キャリア〔T E F V 2 0 0 / 3 0 0、日本鉄粉社製〕9 7 部を混合して、現像剤を調整した。

また、このトナーを現像装置に入れ、連続複写を行い画像テストを行ったところ、スタート時、良好な画像が得られ、その画像品質は 5 万枚後も変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。さらに、3 5 °C、8 5 % R H の高温高湿および 1 0 °C、3 0 % R H の低温低湿環境下でも、常温常湿環境下での複写と同等の画像品質が得られた。また、トナー飛散やオフセットも発生しなかった。

#### 実施例 2

第 4 級アンモニウム塩(化合物 1) 1 3 . 0 部をメタノール 1 0 0 部に溶解した。その中に、モリブデン酸アンモニウム四水塩 1 0 . 0 部と水 6 0 部からなる水溶液を注加した。5 0 °C で攪拌した後、第 4 級アンモニウム塩(化合物 1) をろ別した。

ウェットケーキを水 1 0 0 部中に室温にて攪拌分散した後、実施例 1 と同じカーボン 5 部を添加し攪拌した後、ろ別し、十分に水洗し、乾燥して 4 級アンモニウム塩(化合物 1) とカーボンの組成比が 8 0 : 2 0 の組成物 2 を得た。

つぎに、組成物 1 を組成物 2 に代えた以外は、実施例 1 と同様にトナーを作成した。このトナーを現像装置に入れ、連続複写を行い、画像テストを行ったところ、スタート時、良好な画像が得られ、その画像品質は 5 万枚後も変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。さらに、高温・高湿および低温・低湿の環境の影響を受けず、良好な画像品質が得られた。

#### 実施例 3

第4級アンモニウム塩（化合物1）20部を水100部中に室温にて攪拌分散した後、実施例1と同じカーボン5部を添加し、攪拌した後、ろ別し、十分に水洗し、乾燥して4級アンモニウム塩（化合物1）とカーボンの組成比が80：20の組成物3を得た。

- 5 つぎに、組成物1を組成物3に代えた以外は、実施例1と同様にトナーを作成した。このトナーを現像装置に入れ、連続複写を行い、画像テストを行ったところ、スタート時、良好な画像が得られ、その画像品質は5万枚後も変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。さらに、高温・高湿および低温・低湿の環境の影響を受けず、良好な画像品質が得られた。

#### 10 比較例 1

第4級アンモニウム塩（化合物1）80部とカーボン（R-300キャボット社製）20gをヘンシルミキサーを使用して混合し、組成物4を得た。

つぎに、組成物1を組成物4に代えた以外は、実施例1と同様にトナーを作成した。

- 15 さらに実施例1と同様に画像テストを行った。その結果初期画像はカブリのない鮮明な画像が得られたが、1,000枚ごろからカブリのある不鮮明な画像となった。

#### 比較例 2

- 組成物1のかわりに第4級アンモニウム塩（化合物1）を用い、さらにトナー  
20 作製時の原料を以下の組成として実施例1と同様にトナーを得た。

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体樹脂 88部

〔ハイマーSBM-73F 三洋化成（株）製〕

低分子量ポリプロピレン 5部

〔ビスコール 550-P 三洋化成（株）製〕

- 25 カーボン〔#44 三菱化成（株）製〕 5部

第4級アンモニウム塩（化合物1） 1.6部

カーボン〔ラックR-300 キャボット社製〕 0.4部

さらに実施例1と同様、画像テストを行った。その結果初期画像はカブリのない鮮明な画像となったが、1,000枚ごろからカブリのある不鮮明な画像と

なった。

実施例 4 ～ 実施例 27 および 比較例 3 ～ 比較例 26

5 実施例 3 に記載されている方法と同様に、電荷制御剤にカーボンを添加して表 1 ～ 表 6 に示した組成物 5 ～ 組成物 40 を製造し、実施例 4 ～ 実施例 27 に使用した。また、電荷制御剤とカーボン等を用いて比較例 2 と同様に製造したトナーを使用したものを比較例 3 ～ 比較例 26 として示した。結果を表 7 ～ 10 に示す。

各表中、使用樹脂、各評価項目の判定基準は次のとおりである。

トナー製造に用いられた樹脂

A : スチレン-アクリル酸共重合体

10 [ハイマー S B M - 7 3 三洋化成 (株) 製]

B : スチレン-アクリル酸共重合体

[ハイマー T B - 1 0 0 0 三洋化成 (株) 製]

C : ポリエステル [H P - 3 1 3 日本合成化学 (株) 製]

D : ポリエステル [H P - 3 2 0 日本合成化学 (株) 製]

15 E : ポリエステル [平均分子量 1 5 0 0 0]

トナーの帯電量は初期の帯電量とランニング 5 万枚目における帯電量をブローオフ法で測定した。

判 定 : ○ 実用上問題なし

× 実用上問題あり

20

25

表 1

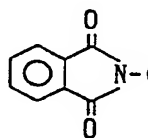

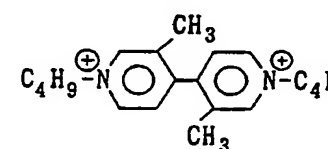
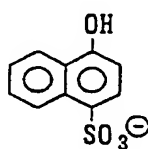
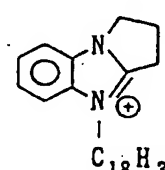
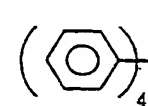
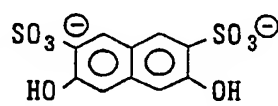
組成物No.	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (Na)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
5	 $\cdot 1/3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (2)	R-300 (キヤボット社製)	30 : 70	
6	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-}_n \\   \\ \text{COOCH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 1/6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} \end{array}$ <p>(3)</p> <p><math>n = 2 \sim 300</math> 平均分子量 1500</p>	同上	80 : 20	
7	$\text{CH}_3\text{-}$  $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33} \cdot 1/5[\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (4)	同上	40 : 60	
8	 $\cdot 2\text{B-(C}_6\text{H}_5)_4^-$ (5)	#44 (三菱化成社製)	60 : 40	
9	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{N}^+ \cdot$  (6)	同上	90 : 10	
10	 $\cdot \text{BF}_4^-$ (7)	同上	30 : 70	
11	 $\cdot 1/2$  (8)	ELFTEX-8 (キヤボット社製)	50 : 50	

表 2

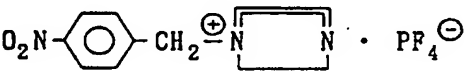
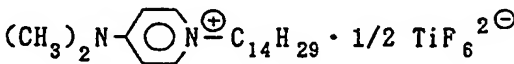

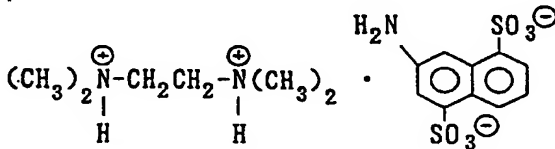
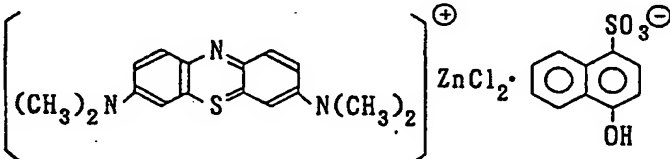
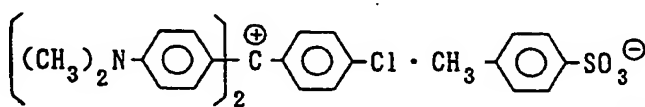
組成物No	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (Na)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
12		(9)	BLFTEX-8 (キヤット社製)	50 : 50
13		(10)	同上	10 : 90
14		(11)	同上	25 : 75
15		(12)	同上	50 : 50
16	C. I. ピグメント レッド81	(13)	#44 (三菱化成社製)	90 : 10
17		(14)	R-400R (キヤット社製)	90 : 10
18		(15)	同上	10 : 90



表 3

組成物Na	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (Na)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
19	$\left[ (\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{C}^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \cdot 1/2 \text{FeF}_6^{2-}$ (16)		R-400R (キヤボット社製)	80 : 20
20	$\left[ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{C}^+ - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{NHC}_2\text{H}_5 \cdot \text{I}^-$ (17)		#44 (三菱化成社製)	90 : 10
21	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{C}^+ \cdot 1/2 \text{SO}_4^{2-}$ (18)		同上	80 : 20
22	ニグロシンベース (C. I. ソルベント ブラック 7)	(19)	同上	50 : 50
23	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (20)		同上	60 : 40
24	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} - \text{C}(\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2) - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]^+ \cdot \text{I}^-$ (21)		R-300 (キヤボット社製)	50 : 50
25	$\left( \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{P}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{P}^+ \left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \right)_3 \cdot 2\text{I}^-$ (22)		同上	20 : 80

表 4

組成物 No.	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (No.)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
26	$\left( \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{Sn} \left( \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \right)_2$	(23)	R-300 (キヤボット社製)	50 : 50
27	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \downarrow \\ \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCOCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \uparrow \\ \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \end{array} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$ (24)		#20B (三菱化成社製)	30 : 70
28	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{B}(\text{O})_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OOC} \right]^\ominus (\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$	(25)	同上	50 : 50
29	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3 - \text{O} \end{array} \text{Zn} \begin{array}{c} \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3 - \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^\ominus \text{H}^\oplus$ (26)		同上	10 : 90
30	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \downarrow \\ \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3 - \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{t-Bu})_3 - \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \right]^\ominus \text{H}^\oplus$ (27)		同上	70 : 30
31	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{COO}) - \text{B}(\text{O})_2 - \text{CH}(\text{COO}) - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^\ominus_2 \text{Zn}^{2\oplus}$ (28)		R-400R (キヤボット社製)	50 : 50

表 5

組成物No	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (No.)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
32	$\left[ \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \right]^+$	$\text{BF}_4^-$ (29)	R-400R (キヤボット社製)	10 : 90
33		(30)	同上	70 : 30
34		(31)	同上	95 : 5
35	$\text{CuPc} \leftarrow \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ Pc=フタロシアニン残基	(32)	同上	85 : 15
36	$\text{CuPc} \left( \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \right)_3$ Pc=フタロシアニン残基	(33)	#4000B (三菱化成社製)	70 : 30
37		(34)	同上	25 : 75
38		(35)	同上	90 : 10

表 6

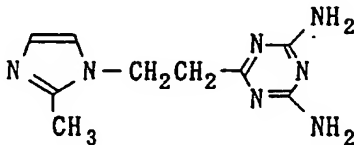
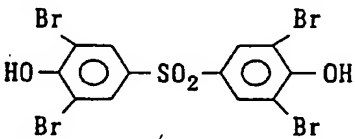
組成物 No.	電 荷 制 御 剤 (A)	化合物 (Na)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
39		(36)	#400B (三菱化成社製)	50 : 50
40		(37)	同上	80 : 20

表 7

実施例	組成物No.	樹脂	着色剤	ト ナ ー の 評 価					
				帯電量 (μC/g)		画像品質		環境 保存 性	か り ／ け-飛散
				初 期	5 万 枚	初期	5万枚		
4	5	A	#44(三菱化成社製)	10.8	11.0	○	○	○	○／○
5	6	A	"	12.1	11.9	○	○	○	○／○
6	7	A	"	10.5	10.6	○	○	○	○／○
7	8	C	"	15.5	15.4	○	○	○	○／○
8	9	A	"	11.0	11.4	○	○	○	○／○
9	10	E	R-300 (キヤノン社製)	13.0	12.9	○	○	○	○／○
10	11	A	"	11.0	11.3	○	○	○	○／○
11	12	A	"	10.5	10.8	○	○	○	○／○
12	13	D	"	13.2	12.9	○	○	○	○／○
13	14	D	"	14.0	14.3	○	○	○	○／○
14	15	A	"	13.2	13.0	○	○	○	○／○
15	16	A	C. I. ピグメント レッド 122	13.5	13.4	○	○	○	○／○
16	17	A	C. I. ピグメント ブルー 15	15.5	15.3	○	○	○	○／○
17	19	C	"	12.0	12.1	○	○	○	○／○
18	21	C	"	11.2	11.5	○	○	○	○／○
19	22	A	#44(三菱化成社製)	14.0	13.8	○	○	○	○／○
20	22	C	"	16.1	15.9	○	○	○	○／○
21	25	C	"	14.7	14.5	○	○	○	○／○

表 8

実施例	組成物No	樹脂	着色剤	トナーの評価					
				帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		画像品質		環境 保存 性	カブリ トナ-飛散
				初 期	5 万枚	初期	5万枚		
22	29	B	"	-13.2	-13.0	○	○	○	○/○
23	30	B	"	-15.3	-15.1	○	○	○	○/○
24	34	B	磁性粉	15.0	15.1	○	○	○	○/○
25	37	C	R-600R (キヤノン社製)	13.6	13.2	○	○	○	○/○
26	39	D	"	12.5	12.3	○	○	○	○/○
27	40	E	"	-11.2	-11.0	○	○	○	○/○

表 9

比較例	化合物 (A)	カーボン (B)	A : B	樹脂	着色剤	トナ ー の 評 価					
						帯電量 (μC/g)		画像品質		環境 保存 性	カブリ ／ トナー飛散
						初 期	5 万枚	初期	5 万枚		
3	2	R-300 (キヤノン社製)	30 : 70	A	#44 (三菱化成社製)	8.3	6.2	×	×	×	×／×
4	3	"	80 : 20	A	"	9.0	8.0	×	×	×	×／×
5	4	"	40 : 60	A	"	8.2	7.1	×	×	×	×／×
6	5	#44 (三菱化成社製)	60 : 40	C	"	9.9	8.5	○	×	×	×／×
7	6	"	90 : 10	A	"	6.3	6.1	×	×	×	×／×
8	7	"	30 : 70	E	R-300 (キヤノン社製)	9.2	8.2	×	×	×	×／×
9	8	ELFTEX-8 (キヤノン社製)	50 : 50	A	"	5.5	4.9	×	×	×	×／×
10	9	"	50 : 50	A	"	8.6	7.4	×	×	×	×／×
11	10	"	10 : 90	D	"	10.3	9.0	○	×	×	×／×
12	11	"	25 : 75	D	"	8.2	7.4	×	×	×	×／×
13	12	"	50 : 50	A	"	10.2	8.5	○	×	×	×／×
14	13	#44 (三菱化成社製)	90 : 10	A	C.I. ピグメント レッド 122	8.3	6.1	×	×	×	×／×

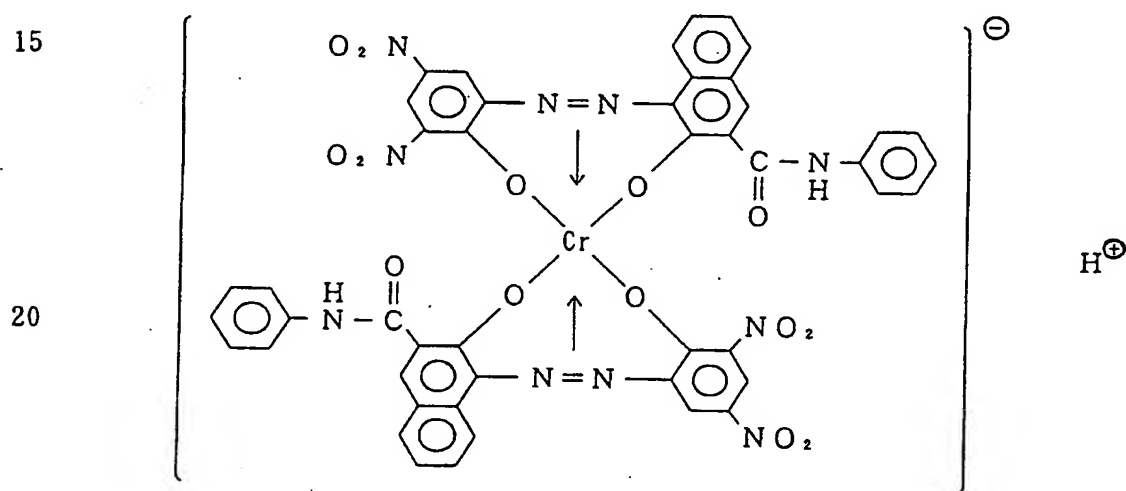
表 10

比較例	化合物 (A)	カーボン (B)	A : B	樹脂	着色剤	トナーの評価					
						帯電量 (μC/g)		画像品質		環境 保存性	かき ／ トナー飛散
						初期	5万枚	初期	5万枚		
15	14	R-400R (トナリ社製)	90 : 10	A	C.I.ピグメント ブルー15	7.9	6.6	×	×	×	×
16	16	"	80 : 20	C	"	9.9	8.0	×	×	×	×
17	18	#44 (三菱化成社製)	80 : 20	C	"	9.8	7.3	○	×	×	×
18	19	"	50 : 50	A	#44 (三菱化成社製)	10.1	8.9	×	×	×	×
19	19	"	50 : 50	C	"	9.3	8.3	×	×	×	×
20	22	R-300 (トナリ社製)	20 : 80	C	"	8.7	6.6	×	×	×	×
21	26	#20B (三菱化成社製)	10 : 90	B	"	-8.5	-6.9	×	×	×	×
22	27	"	70 : 30	B	"	-10.2	-8.3	○	×	×	×
23	31	R-400R (トナリ社製)	95 : 5	B	磁性粉	9.8	9.7	×	×	×	×
24	34	#400B (三菱化成社製)	85 : 15	C	R-600R (トナリ社製)	10.3	9.2	×	×	×	×
25	36	"	50 : 50	D	"	8.9	8.0	×	×	×	×
26	37	"	80 : 20	E	"	-6.7	-6.0	×	×	×	×



## 実施例 28

19. 9部の4, 6-ジニトロ-2-アミノフェノールを10部の濃塩酸および水400部と共にかき混ぜた後、氷冷し0~5℃とし、亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、同温度で2時間かき混ぜてジアゾ化した。このジアゾ化物を0~5℃で水300部、水酸化ナトリウム10部および26.3部の3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの混合液に注加し、カップリング反応を行いモノアゾ化合物を得た。口別したモノアゾ化合物のペーストを150部のエチレングリコールに溶解し、5部の水酸化ナトリウムおよび17.4部のクロムサリチル酸ナトリウムを加え、110~120℃で2時間かき混ぜクロム化を行った後、50℃まで冷却し、内容物に10部の塩酸を加え、コンゴーレッド酸性とした。この中に、350部のカーボン（キャボット社製リーガル400R）を加え2時間攪拌した後、口過、乾燥して組成物41を得た。組成物41は、下記化合物（38）とカーボンの組成比が5：35であった。



(化合物 38)

25 次に、組成物41を16部、スチレン-アクリル系共重合樹脂（ハイマーTB 1000；三洋化学工業品）200部を予備混合して加熱二軸ニーダーで10分間加熱混練し、冷却後ジェットミル粉碎し、気流式分級で平均粒径5~25μmに分級した。得られた粉体をコロイダルシリカR-972（日本エアロジル社製）で表面処理し、トナーを得た。

このトナー５部に対し、鉄粉キャリアー（TEFV 200/300 日本鉄粉社製）100部を混合して、現像剤を調整した。

また、この現像剤を現像装置に入れ、連続複写を行い、画像テストを行ったところ、1万枚目の初期のトナー帯電量は $-25.4 \mu\text{C/g}$ であり、黒色鮮明の  
5 画像が得られた。その画像品質および帯電量は20万枚でも変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。

さらに、 $35^{\circ}\text{C}$ 、 $85\% \text{RH}$ の高温高湿および $10^{\circ}\text{C}$ 、 $30\% \text{RH}$ の低温低湿環境下でも、常温常湿環境下での複写と同等の画像品質が得られた。また、トナー飛散やオフセットも発生しなかった。

#### 10 比較例 27

化合物（38）2部、カーボン（キャボット社リーガル400R）14部、スチレン-アクリル系共重合樹脂（ハイマーTB1000；三洋化成工業品）200部を予備混合して加熱二軸ニーダーで10分間加熱混練し、冷却後ジェットミル粉砕し、気流式分級で平均粒径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ に分級した。得られた粉体をコロ  
15 イダルシリカR-972（日本エアロジル社製品）で表面処理し、トナーを得た。

さらに、実施例28と同様、画像テストを行った。1万枚目の初期のトナー帯電量は、 $-24.0 \mu\text{C/g}$ と下がった。画像は、黒色鮮明であったが、20万枚目からトナー帯電量が $-17.3 \mu\text{C/g}$ と下がった。画像は、不鮮明であり、カブリやトナー飛散が発生していた。

20 実施例28に記載されている方法と同様に、反応終了後電荷制御剤にカーボンを添加して表11～表18に示した組成物42～組成物62を製造し、実施例29～実施例42に使用した。また、電荷制御剤とカーボン等を用いて比較例27と同様に製造したトナーを使用したものを比較例28～比較例41として示した。結果を表19～表22に示す。

25 各表中、使用樹脂、各評価項目の判定基準は次のとおりである。

トナー製造に用いられた樹脂

A：スチレン-アクリル酸共重合体

〔ハイマーSBM-73 三洋化成（株）製〕

B：スチレン-アクリル酸共重合体

[ハイマーTB-1000 三洋化成(株)製]

C: ポリエステル [HP-313 日本合成化学(株)製]

D: ポリエステル [HP-320 日本合成化学(株)製]

E: ポリエステル [平均分子量15000]

5 F: スチレン-n-ブチルアクリル酸共重合体 [平均分子量20000]

G: ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体 [平均分子量18000]

トナーの帯電量は初期の帯電量とランニング5万枚目における帯電量をブロー  
オフ法で測定した。

判 定 : ○ 実用上問題なし

10 × 実用上問題あり

15

20

25

表 11

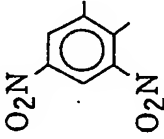
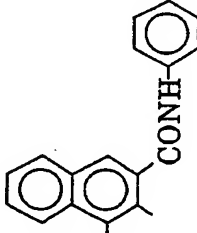
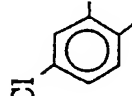
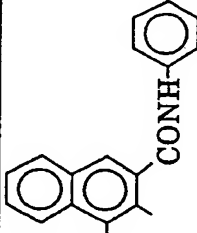
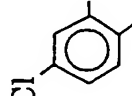
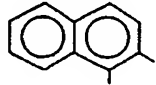
組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X <sup>⊖</sup>			
42			Cr	NH <sub>4</sub>	39	R-400R (キャボット社製)	10:40
43			Fe	NH <sub>4</sub>	40	R-600R (キャボット社製)	10:35
44			Cr	H	41	R-400R (キャボット社製)	9:41

表 12

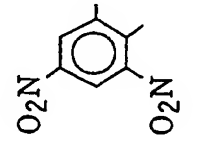
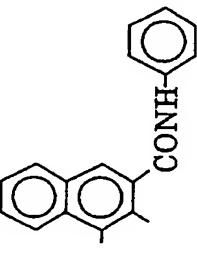
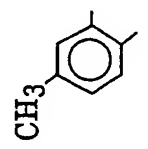
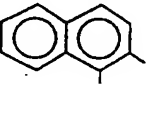
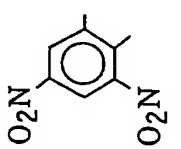
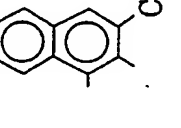
組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X			
45			Co	$(C_4H_9)_2N-C_2H_4-\text{C}_6H_5$ H	42	R-300R (キャボット社製)	7:38
46			Cr	K	43	R-99R (キャボット社製)	5.2:25
47			Cr	Na	44	モナーク1100 (キャボット社製)	35:39

表 13

組成物 No	電荷制御剤 (A)			化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{D} \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{D}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \end{array} \right]^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$			
48			Cr	45	R-500R (キャボット社製)	6:35
49			Fe	46	#1000 (三菱化成社製)	50:50
50			Cr	47	同上	30:70

表 14

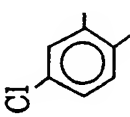
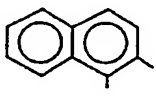

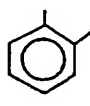
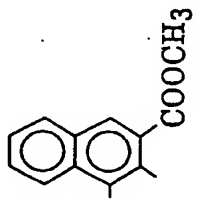

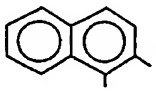
組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X			
51			Co	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 	48	R-300R (キャボット社製)	7:35
52			Cr	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	49	#30 (三菱化成社製)	9:41
53	$\text{CH}_3\text{NHO}_2\text{S}$ 		Cr	Na	50	R-500R (キャボット社製)	30:35

表 15

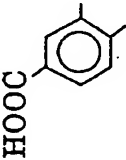

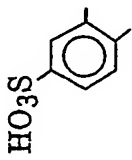

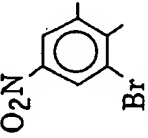
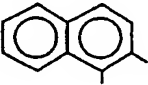
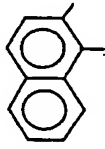
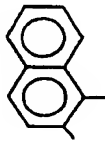
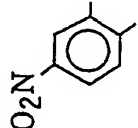
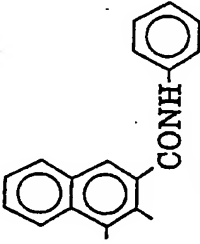
組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X			
54			Fe	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NH <sub>3</sub>	51	R-500R (キャボット社製)	90:10
55			Fe	NH <sub>4</sub>	52	"	95:5
56			Fe	Na	53	#44 (三菱化成社製)	50:50



表 16

組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X <sup>⊖</sup>			
57			Ti	—	* 54	#44 (三菱化成社製)	75:25
58			Si	—	* 55	"	30:70

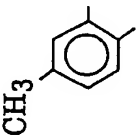
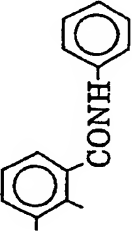
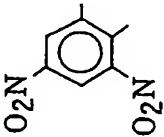
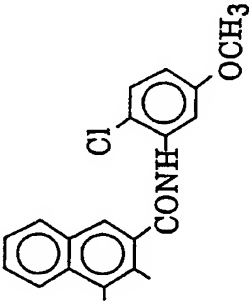
\* Ti、Si錯塩染料の場合は、対イオンはなし。

表 17

組成物 No	電荷制御剤 (A)			化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A) : (B)
	C	D	M			
59			Si	* 56	#44 (三菱化成社製)	50 : 50
60			Ti	* 57	同上	25 : 75

\* Ti、Si錯塩染料の場合は、対イオンはなし。

表 18

組成物 No	電荷制御剤 (A)				化合物 (No)	カーボン (B)	組成比 (重量比) (A):(B)
	C	D	M	X			
61			Zr	—	58*	R-400R (キヤボット社製)	80:20
62			Fe	NH <sub>4</sub>	59	同上	90:10

\* Zr錯塩染料の場合は、対イオンはなし。

表 19

実施例	組成物No.	樹脂	着色剤	トナーの評価					
				帯電量( $\mu\text{C/g}$ )		画像品質		環境保存性	カブリ・ トナー飛散
				初期	5万枚	初期	5万枚		
1) 29	42	F	R-400R (キャボット社製)	-20.6	-20.3	○	○	○	○/○
1) 30	43	F	R-600R (キャボット社製)	-22.5	-22.3	○	○	○	○/○
31	44	B	R-400R (キャボット社製)	-21.0	-21.3	○	○	○	○/○
2) 32	45	C	R-300R (キャボット社製)	-19.0	-19.2	○	○	○	○/○
33	49	G	#1000 (三菱化成社製)	-20.8	-20.7	○	○	○	○/○
34	53	B	R-500R (キャボット社製)	-21.0	-21.8	○	○	○	○/○
35	54	A	"	-22.3	-22.0	○	○	○	○/○
36	55	B	"	-19.3	-19.5	○	○	○	○/○
37	56	C	#44 (三菱化成社製)	-23.5	-23.7	○	○	○	○/○
2) 38	57	G	"	-20.3	-20.0	○	○	○	○/○

1) 鉄粉キヤリヤーの代りにフェライトキヤリヤーを使用した。

2) 鉄粉キヤリヤーの代りにフッ素樹脂コーティングフェライトキヤリヤーを使用した。

表 20

実施例	組成物No.	樹脂	着色剤	トナーの評価					
				帯電量( $\mu\text{C/g}$ )		画像品質		環境保存性	カブリ トナー飛散
				初期	5万枚	初期	5万枚		
39	59	A	#44 (三菱化成社製)	-23.6	-23.5	○	○	○	○/○
40	60	B	同上	-22.3	-22.0	○	○	○	○/○
41	61	C	R-400R (キャボット社製)	-19.0	-19.3	○	○	○	○/○
42	62	C	同上	-19.4	-19.2	○	○	○	○/○

表 21

比較例	化合物 (A)	カーボン (B)	A:B	樹脂	着 色 剤	トナーの評価					
						帯電量(μC/g)		画像品質		環 境 保存性	カブリ トナー飛散
						初 期	5万枚	初 期	5万枚		
1) 28	39	R-400R (キヤボット社製)	10:40	F	R-400R (キヤボット社製)	-19.3	-16.2	○	×	×	×
1) 29	40	R-600R (キヤボット社製)	10:35	F	R-600R (キヤボット社製)	-19.0	-16.9	○	×	×	×
30	41	R-400R (キヤボット社製)	9:41	B	R-400R (キヤボット社製)	-18.3	-15.8	○	×	×	×
2) 31	42	R-300R (キヤボット社製)	7:38	C	R-300R (キヤボット社製)	-17.0	-15.5	×	×	×	×
32	46	#1000 (三菱化成社製)	50:50	G	#1000 (三菱化成社製)	-19.2	-17.2	×	×	×	×
33	50	R-500R (キヤボット社製)	30:35	B	R-500R (キヤボット社製)	-18.3	-15.5	×	×	×	×
34	51	"	90:10	A	"	-18.8	-15.0	×	×	×	×
35	52	"	95:5	B	"	-17.9	-15.8	×	×	×	×
36	53	#44 (三菱化成社製)	50:50	C	#44 (三菱化成社製)	-19.0	-16.9	×	×	×	×
2) 37	54	"	75:25	G	"	-18.7	-14.0	×	×	×	×

1) 鉄粉キヤリヤーの代りにフェライトキヤリヤーを使用した。

2) 鉄粉キヤリヤーの代りにフッ素樹脂コーティングフェライトキヤリヤーを使用した。

表 22

比較例	化合物 (A)	カーボン (B)	A:B	樹脂	着色剤	トナーの評価					
						帯電量( $\mu\text{C/g}$ )		画像品質		環境 保存性	カブリ <del>トナー飛散</del>
						初期	5万枚	初期	5万枚		
38	56	#44 (三菱化成社製)	50:50	A	#44 (三菱化成社製)	-18.3	-17.0	×	×	×	×/×
39	57	同上	25:75	B	同上	-17.7	-15.3	×	×	×	×/×
40	58	R-400R (キャボット社製)	80:20	C	R-400R (キャボット社製)	-18.0	-16.7	×	×	×	×/×
41	59	同上	90:10	C	同上	-17.0	-15.6	×	×	×	×/×

産業上の利用可能性

5 以上のようにして得られた本発明の電荷制御剤組成物は、電荷制御剤の一次粒子と微粒子のカーボンが極めて良好に分散されたものであり、樹脂に対して優れた分散性を示すものである。また、本発明の電荷制御剤組成物は乾燥後そのままトナーの製造に用いることができ、必要に応じてさらに粉碎し、分級した後に使用してもよい。

また、本発明の該電荷制御剤組成物を含有するトナーは、帯電の立ち上がりが良好で低温低湿および高温高湿での環境下で、長時間使用しても従来問題のあったトナーの帯電不安定性やトナーの飛散も解決出来、その結果、鮮明な現像画像  
10 が得られる。

15

20

25



## 請 求 の 範 囲

1. 1種以上の電荷制御剤とカーボンからなることを特徴とする電荷制御剤組成物。
- 5 2. 電荷制御剤の製造工程中にカーボンを添加することにより得られたものである請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物。
3. 電荷制御剤とカーボンとを溶媒の存在下に混合することにより得られたものである請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物。
4. 電荷制御剤が、金属錯塩染料、トリアリールメタン系塩基性染料、ニグロシン染料、フタロシアニン、キサントン系染顔料、有機カルボン酸の金属錯塩、テトラアリルボレート塩、第4級アンモニウム塩である請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物。
- 10 5. 電荷制御剤とカーボンの重量比が、20 : 1 ~ 1 : 20である請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物。
- 15 6. 使用するカーボンの平均粒径が0.01 ~ 5  $\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物。
7. 1種以上の電荷制御剤とカーボンからなる請求の範囲第1項に記載の電荷制御剤組成物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
 PCT/JP93/01102

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> G03G9/09, 9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> G03G9/09, 9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 63-121060 (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), May 25, 1988 (25. 05. 88), Line 14, upper right column to line 11, lower right column, page 2 (Family: none)	1-7
X	JP, A, 61-149969 (Xerox Corp.), July 8, 1986 (08. 07. 86), Claim 1; lines 8 to 13, upper left column, page 8 & US, A, 4621039 & EP, B1, 185509	1-7
X	JP, A, 50-126240 (Nippon Palp Kogyo K.K.), October 3, 1975 (03. 10. 75), Line 2, upper left column to line 12, upper right column, page 2 (Family: none)	1-7
X	JP, A, 48-90239 (Iwatsu Electric Co., Ltd.), November 24, 1973 (24. 11. 73), Lines 14 to 19, upper left column, page 2, line 18, upper right column to	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search September 14, 1993 (14. 09. 93)	Date of mailing of the international search report October 5, 1993 (05. 10. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01102

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	line 12, lower right column, page 2, lines 11 to 16, upper left column, page 3 (Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G 03 G 9 / 09, 9 / 097

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G 03 G 9 / 09, 9 / 097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A. 63-121060 (東洋インキ製造株式会社) 25. 5月. 1988 (25. 05. 88) 第2頁右上欄第14行-右下欄第11行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A. 61-149969 (ゼロックス コーポレーション) 8. 7月. 1986 (08. 07. 86) クレーム第1項, 第8頁左上欄第8行-第13行 & US, A. 4621039 & EP, B1, 185509	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 09. 93

国際調査報告の発送日

05.10.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 千 恵 子

2 H

6 9 2 3

電話番号 03-3581-1101 内線

3 2 3 2

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 50-126240 (日本パルプ工業株式会社) 3. 10月. 1975 (03. 10. 75) 第2頁左上欄第2行-右上欄第12行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP, A, 48-90239 (岩崎通信機株式会社) 24. 11月. 1973 (24. 11. 73) 第2頁左上欄第14行-第19行, 同頁右上欄第18行- 右下欄第12行, 第3頁左上欄第11行-第16行 (ファミリーなし)	1-7